

ЭНЕРГИЯ ГИББСА. НАПРАВЛЕННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Для изолированных систем направление и предел самопроизвольного протекания процесса определяется величиной изменения энтропии системы ΔS .

В неизолированных системах возможны процессы, сопровождающиеся уменьшением энтропии, например кристаллизация расплава, конденсация пара, протекающие в условиях отвода теплоты в окружающую среду.

Как рассматривалось ранее:

$$Q_p = \Delta U + P\Delta V + A'; \quad \Delta S \geq \frac{Q}{T},$$

где A' – полезная работа,

$P \cdot \Delta V$ – работа расширения

Для изобарно-изотермических условий ($P, T = const$):

$$T\Delta S \geq \Delta U + P\Delta V + A';$$

$$\begin{aligned} -A' &\geq \Delta U + P\Delta V - T\Delta S = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) - T(S_2 - S_1) = \\ &= U_2 + PV_2 - TS_2 - (U_1 + PV_1 - TS_1); \end{aligned}$$

$$G = U + PV - TS = H - TS,$$

где G – энергия Гиббса, функция состояния системы, убыль которой ($-\Delta G$) в обратимом изобарно-изотермическом процессе ($P, T = const$) равна **максимально полезной работе**:

$$\Delta G = -A'_{\text{макс.}} \quad \text{или} \quad -\Delta G = A'_{\text{макс}} \quad (1)$$

- Для решения вопроса о самопроизвольном протекании реакции в закрытых системах используют изменение энергии Гиббса (ΔG).

- Любая реакция при постоянных температуре и давлении протекает самопроизвольно в направлении *убыли энергии Гиббса*. Величина ΔG является критерием направленности самопроизвольного процесса в закрытой системе при $P, T = const$:
 - если $\Delta G < 0$ процесс идет в прямом направлении;
 - если $\Delta G > 0$ – процесс идет в обратном направлении;
 - При $\Delta G = 0$ реализуется состояние равновесия.

- В ходе самопроизвольного процесса в закрытых системах энергия Гиббса уменьшается до определенной величины, принимая минимально возможное для данной системы значение. Дальнейшее изменение энергии Гиббса при неизменных условиях невозможно, и система переходит в **состояние химического равновесия**, характеризующегося условием **$\Delta G = 0$** .

- Убыль энергии Гиббса может быть определена из соотношения:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (2)$$

- При $T = 298,15 \text{ K}$ и $P = 1 \text{ атм}$ выражение (2) имеет следующий вид:

$$\Delta G_{298,15}^0 = \Delta H_{298,15}^0 - 298,15 \cdot \Delta S_{298,15}^0 \quad (3)$$

Где $\Delta G_{298,15}^0$ – стандартное изменение энергии Гиббса реакции при $T = 298,15 \text{ K}$ и $P = 1 \text{ атм}$.

- Расчет стандартного изменения энергии Гиббса при *любой температуре* обычно проводят по приближенному уравнению, если не нужна высокая точность расчетов:

$$\Delta G_T^0 \approx \Delta H_{298,15}^0 - T \cdot \Delta S_{298,15}^0 \quad (4)$$

- Где ΔG_T^0 – стандартное изменение энергии Гиббса реакции при **любой температуре T** и **$P = 1$ атм.**
- Единицы измерения ΔG_T^0 – кДж.

Для расчета ΔG_{298}^0 , ΔG_T^0 процесса необходимо:

- **записать соответствующий процесс**, указав агрегатные состояния веществ, участвующих в реакции;
- расставить стехиометрические **коэффициенты**;
- **выписать** из справочника величины $\Delta H_{f,298}^0$ и $S_{f,298}^0$;
- **рассчитать** значения ΔH_{298}^0 и ΔS_{298}^0 реакций и, подставив их в уравнение (4), найти значение ΔG_T^0 .

- При условии $\Delta G_T^0 = 0$ оба направления процесса равновероятны. Температура, при которой прямой и обратный процессы равновероятны, может быть определена в соответствии с формулой (4):

$$T = \frac{\Delta H_{298}^0}{\Delta S_{298}^0}$$

- Самопроизвольное течение реакции в закрытых системах контролируется как энтальпийным (ΔH_{298}^0), так и энтропийным ($T \cdot \Delta S_{298}^0$) факторами. Вклады энтальпийного и энтропийного факторов существенно зависят от температуры.
- Если $T \rightarrow 0$, то $\Delta G_T^0 \rightarrow \Delta H_{298}^0$. Таким образом, при низких температурах величина ΔG_T^0 и знак определяется величиной и знаком ΔH_{298}^0 .
- При *низких температурах* самопроизвольно протекают, как правило, *экзотермические реакции*.

- Если $T \rightarrow \infty$, то $\Delta G_T^0 \rightarrow (-T \cdot \Delta S_{298}^0)$.
- При высоких температурах величина и знак определяются величиной и знаком ΔS_{298}^0 .
- При *высоких температурах* самопроизвольно протекают, как правило, реакции, ведущие к *увеличению энтропии*.

Влияние температуры на направление химических реакций

$$\Delta G_T^0 \approx \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0$$

ΔH_{298}^0	ΔS_{298}^0	ΔG_T^0	Принципиальная возможность протекания прямой реакции
—	+	—	Возможна при любой температуре
+	—	+	Принципиально невозможна. Возможна в обратном направлении
—	—	+	Возможна при низких температурах ($T < \frac{\Delta H_{298}^0}{\Delta S_{298}^0}$)
+	+	+	Возможна при высоких температурах ($T > \frac{\Delta H_{298}^0}{\Delta S_{298}^0}$)

- Так как энергия Гиббса является функцией состояния, расчет стандартной энергии Гиббса реакции ΔG_{298}^0 проводится также по уравнению, вытекающему из закона Гесса. От суммы стандартных энергий Гиббса образования продуктов реакции вычитают сумму стандартных энергий Гиббса образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

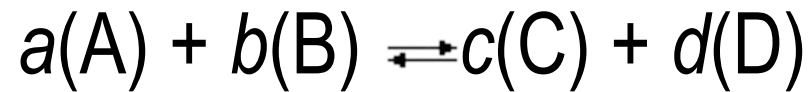
$$\Delta G_{298}^0 = \sum v_i \Delta G_{f,298}^0 \text{ прод. } i - \sum v_j \Delta G_{f,298}^0 \text{ .в-в } j \quad (5)$$

$\Delta G_{f,298}^0$ — стандартное изменение энергии Гиббса реакции образования 1 моль вещества из простых веществ при условии, что все участники реакции находятся в стандартных состояниях ($T = 298,15$ К и $P = 1$ атм).

Значения $\Delta G_{f,298}^0$ различных веществ и ионов приведены в справочной литературе.

- Для любой реакции при некоторых произвольно выбранных значениях давления и температуры можно рассчитать величину ΔG_T .
- Связь между ΔG_T и ΔG_T^0 выражается уравнением, получившим название **изотермы Вант-Гоффа**.

- для реакции:



- записывается в виде:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \cdot \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

или в общем виде:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \cdot \ln \frac{\prod_i P_i^{\nu_i} \text{продуктов реакции}}{\prod_j P_j^{\nu_j} \text{исходных в - в}} \quad (6)$$

P_i – **начальные** парциальные давления, при которых газы вступили в реакцию (атм);

– произведение $\prod P_i^{\nu_i}$ продуктов реакции **начальных** парциальных давлений газообразных продуктов реакции в степенях их стехиометрических коэффициентов;

– произведение $\prod P_j^{\nu_j}$ исходных в - в **начальных** парциальных давлений газообразных исходных веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов.

- Величина ΔG_T в уравнении (6) – это изменение энергии Гиббса, которое при данной температуре T соответствует взаимодействию стехиометрических количеств (ν_j) реагентов и образованию стехиометрических количеств (ν_i) продуктов реакции при парциальных давлениях всех веществ (и исходных, и продуктов), заданных начальными условиями, и их изменение в результате реакции не сказывается на первоначально заданном составе реакционной смеси.

- ΔG_T^0 стандартное изменение энергии Гиббса в уравнении изотермы имеет аналогичный смысл, но для условий, которые являются стандартными: при заданной температуре T парциальные давления всех веществ равны 1 атм. Для данной реакции ΔG_T^0 является константой, которая определяется природой реакции и при заданной температуре T не зависит от парциальных давлений веществ.

- Используя уравнение изотермы (6) для любой реакции при некоторых произвольно выбранных значениях давления и температуры можно рассчитать ΔG_T (**бесконечное множество значений**) и сделать вывод о термодинамической вероятности протекания этой реакции при выбранных условиях.

- Анализ многочисленных экспериментальных данных показал, что при реальных изменениях условий (начальных парциальных давлений реагирующих веществ) второе слагаемое в уравнении изотермы Вант-Гоффа (6) не превышает $|50 \text{ кДж}|$ ($\leq |50 \text{ кДж}|$). Это означает, что
- если $|\Delta G_T^0| > 50 \text{ кДж}$, то вывод о возможности или невозможности протекания реакции в любых реальных условиях можно сделать просто по знаку ΔG_T^0 .

- Процесс термодинамически **невозможен** как самопроизвольный при $\Delta G_T^0 \gg 0$ (> 50 кДж).
- Если $\Delta G_T^0 \ll 0$ (< -50 кДж), то процесс термодинамически **возможен**, протекает в прямом направлении практически необратимо.
- Значения ΔG_T^0 от -50 кДж до $+50$ кДж соответствуют **обратимым процессам**.

- Если начальные парциальные давления веществ, участвующих в реакции, равны 1 атм, то $\Delta G_T = \Delta G_T^0$, т.е. стандартному изменению энергии Гиббса.
- При равновесии $\Delta G_T = 0$. Следовательно, выражение под логарифмом для равновесных парциальных давлений совпадает с выражением для константы равновесия:

$$K_P = \frac{\prod_i P_i^{\nu_i} \text{продуктов реакции}}{\prod_j P_j^{\nu_j} \text{ИСХОДНЫХ В - В}}$$

- Отсюда получаем одно из важнейших уравнений термодинамики, связывающее константу химического равновесия со стандартным изменением энергии Гиббса:

$$\Delta G_T^0 = -RT \cdot \ln K_p \quad (7)$$

- Поскольку $\Delta G_{298}^0 \approx \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0$, то уравнение (7) примет вид:

$$-RT \ln K_P \approx \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0$$

- В равновесном процессе, протекающем при $V, T = \text{const}$, максимально полезная работа, произведенная системой, равна убыли энергии Гельмгольца (ΔF). Величина ΔF является критерием направленности самопроизвольного процесса в закрытой системе при $V, T = \text{const}$:
- При $\Delta F < 0$ процесс идет в прямом направлении,
- при $\Delta F > 0$ – в обратном,
- при $\Delta F = 0$ реализуется состояние равновесия.

- Изменение энергии Гельмгольца связано с изменением внутренней энергии и энтропии уравнением:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$$

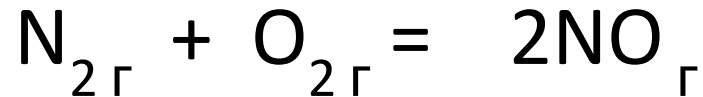
- Выражение, аналогичное (7), можно получить для K_c в случае равновесий в **растворах**:

$$\Delta F_T^0 = -RT \cdot \ln K_c$$

- Если реакция протекает в растворах, то изменением объема можно пренебречь и считать, что $\Delta F \approx \Delta G$. В этом случае

$$\Delta G_T^0 = -RT \cdot \ln K_c$$

Пример 1. Возможен ли в стандартных условиях процесс взаимодействия азота и кислорода воздуха



$$\Delta H_{f,298}^{\circ}, \text{ кДж/моль} \quad 0 \quad 0 \quad 90,2$$

$$S_{298}^{\circ}, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \quad 191,5 \quad 205,04 \quad 210,6$$

$$\Delta G_{f,298}^{\circ}, \text{ кДж/моль} \quad 0 \quad 0 \quad 86,6$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{\circ} &= 2\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{NO}) - \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{O}_2) - \Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{N}_2) = \\ &= 2 \cdot 90,2 - 0 - 0 = 180,4 \text{ кДж} = 180\,400 \text{ Дж}; \end{aligned}$$

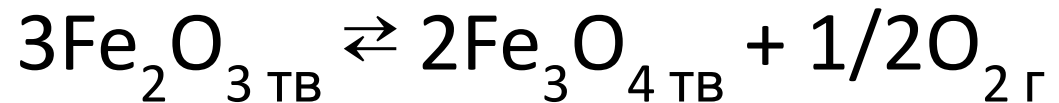
$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^{\circ} &= 2S_{298}^{\circ}(\text{NO}) - S_{298}^{\circ}(\text{O}_2) - S_{298}^{\circ}(\text{N}_2) = \\ &= 2 \cdot 210,6 - 205,04 - 191,5 = 24,66 \text{ Дж/К} \end{aligned}$$

- $\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T\Delta S_{298}^{\circ} = 180\,400 - 298 \cdot 24,66$
 $= 173\,051 \text{ Дж} = 173,051 \text{ кДж}.$

2 способ

- $\Delta G_{298}^{\circ} = 2\Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{NO}) - \Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{N}_2) - \Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{O}_2) =$
 $= 2 \cdot 86,6 - 0 - 0 = 173,2 \text{ кДж}$
- Самопроизвольный процесс невозможен в стандартных условиях.

Пример 2. Определить давление разложения $3\text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{тв}} \rightleftharpoons 2\text{Fe}_3\text{O}_4_{\text{тв}} + 1/2\text{O}_2_{\text{г}}$ при 627°C . При какой температуре давление кислорода достигнет 1 атм (101 325 Па)?



$$\Delta H_{f,298}^\circ, \text{ кДж/моль} \quad -822 \quad -1117,13 \quad 0$$

$$S_{298}^\circ, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \quad 87 \quad 146,19 \quad 205,04.$$

$$\Delta H_{298}^\circ = 2\Delta H_{f,298}^\circ (\text{Fe}_3\text{O}_4) + \Delta H_{f,298}^\circ (\text{O}_2) - 3\Delta H_{f,298}^\circ (\text{Fe}_2\text{O}_3) = 2 \cdot (-1117,13) + 0 - 3(-822) = 231,74 \text{ кДж} = 231\,740 \text{ Дж}$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 2 \cdot S_{298}^{\circ}(\text{Fe}_3\text{O}_4) + \cdot S_{298}^{\circ}(\text{O}_2) - 3S_{298}^{\circ}(\text{Fe}_2\text{O}_3) =$$

$$= 2 \cdot 146,19 + 205,04 - 3 \cdot 87 = 135,32$$

Дж/К

$$\Delta G_{900}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T\Delta S_{298}^{\circ}, \quad (\Delta H_{298}^{\circ} \cong \Delta H_{900}^{\circ}, \quad \Delta S_{298}^{\circ} \cong \Delta S_{900}^{\circ}).$$

$$\Delta G = \Delta H_{900}^{\circ} - 900 \cdot \Delta S_{298}^{\circ} = \frac{109952}{-8,314 \cdot 900} - 900 \cdot 135,32 = 231740 - 121788 = 109952 \text{ Дж.}$$

$$\ln K_p = \frac{-\Delta G_{900}^{\circ}}{RT} = \frac{-109952}{8,314 \cdot 900} = -14,69;$$

$$K_p = 4,15 \cdot 10^{-7}$$

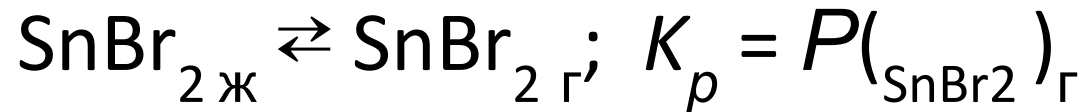
- $K_p = P_{(\text{O}_2)}^{\frac{1}{2}}$,
- $P_{(\text{O}_2)} = (K_p)^2 = 1,72 \cdot 10^{-13}$ атм.
- Если давление кислорода равно 1 атм то $\lg K_p = \lg 1^{\frac{1}{2}} = \lg 1 = 0$ и $\Delta G_T^0 = -8,314 \cdot T \cdot \ln K_p = 0$.

Найдем температуру, при которой $\Delta G_T^0 = 0$:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 = 0, \text{ отсюда}$$

$$T = \frac{\Delta H_{298}^0}{\Delta S_{298}^0} = \frac{231740}{135,32} = 1713 \text{ K}$$

Пример 3. Определить ΔH_{298}° и ΔS_{298}° процесса испарения бромида олова (II). Давление насыщенного пара SnBr_2 при температуре 516°C составляет 0,13 атм, а при 636°C – 1 атм



$$\begin{cases} -RT_1 \ln K_{p_1} = \Delta H_{298}^{\circ} - T_1 \Delta S_{298}^{\circ}; \\ -RT_2 \ln K_{p_2} = \Delta H_{298}^{\circ} - T_2 \Delta S_{298}^{\circ}; \end{cases}$$

$$K_{p_1} = P_{1(\text{SnBr}_2)} = 0,13 \text{ атм}, K_{p_2} = P_{2(\text{SnBr}_2)} = 1 \text{ атм}$$

$$T_1 = 516 + 273 = 789 \text{ К}, T_2 = 909 \text{ К}.$$

Так как $\ln 1 = 0$, то из второго уравнения можно выразить ΔH через ΔS ($\Delta H_{298}^{\circ} = 909\Delta S_{298}^{\circ}$) и подставить в первое уравнение:

$$-8,314 \cdot 789 \cdot \ln 0,13 = 909\Delta S_{298}^{\circ} - 789\Delta S_{298}^{\circ} = 120\Delta S_{298}^{\circ}$$

$$;$$

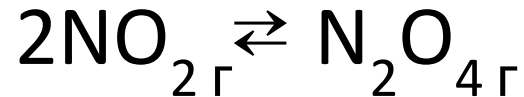
$$\Delta S_{298}^{\circ} = \frac{-8,314 \cdot 789 \cdot \ln 0,13}{120}$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = \frac{-8,314 \cdot 789 \cdot \ln 0,13}{120} = 111,55 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta H = 909\Delta S_{298}^{\circ} = 909 \cdot 111,55 = 101\,400 \text{ Дж} = 101,4 \text{ кДж.}$$

Пример 4. Определить равновесную концентрацию $N_2O_{4г}$ при стандартной температуре, если начальные концентрации составляли:

$$C_o(NO_2) = 5 \text{ моль/дм}^3; C_o(N_2O_4) = 2 \text{ моль/дм}^3$$



$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^{\circ} &= \Delta G_{f,298}^{\circ} (N_2O_4) - 2G_{f,298}^{\circ} (NO_2) = 98,4 - 2 \cdot 51,55 = \\ &= -4,7 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -RT \ln K_p = -8,314 \cdot 298 \cdot \ln K_p.$$

$$K_p = e^{\frac{-\Delta G^{\circ}}{8,314 \cdot 298}} = e^{\frac{4700}{8,314 \cdot 298}} = 6,67$$

$$K_P = K_C (RT)^{\Delta n}; \quad \Delta n = -1$$

$$R = \frac{\text{Джс}}{\text{Моль К}} = \frac{101325 \cdot 22,4}{273} = 8,314 \frac{\text{Джс}}{\text{Моль К}}$$

$$R = \frac{\text{ДМ}}{\text{Моль К}} = \frac{8,314}{273} = 0,0305 \frac{\text{ДМ}}{\text{Моль К}}$$

$$K_P = K_C (RT)^{-1};$$

$$K_C = K_P \cdot RT = 6,67 \cdot 0,0305 \cdot 298 \approx 60,2$$

	$2\text{NO}_2_{\text{г}}$	\rightleftharpoons	$\text{N}_2\text{O}_4_{\text{г}}$
Начальная C_0	5		2
Изменение ΔC	$-2x$		$+x$
Равновесная C	$5 - 2x$		$2 + x$

$$K_C = \frac{2+x}{(5-2x)^2} = 163$$

$x_1 = 2,4$ и $x_2 = 2,6$. Условию задачи удовлетворяет только значение 2,4. Равновесная концентрация N_2O_4 составит $2 + 2,4 = 4,4$ моль/дм³

Спасибо за внимание!

